




METHOD OF MANUFACTURING PHASE SHIFT MASK BLANK AND PHASE SHIFT MASK

Patent number: JP2002162726
Publication date: 2002-06-07
Inventor: NOZAWA JUN; MITSUI MASARU; MITSUI HIDEAKI
Applicant: HOYA CORP
Classification:
- **international:** G03F1/08; H01L21/027
- **european:** B32B17/06; C03C17/22B; G03F1/00G6
Application number: JP20010243317 20010810
Priority number(s): JP20010243317 20010810; JP20000277215 20000912

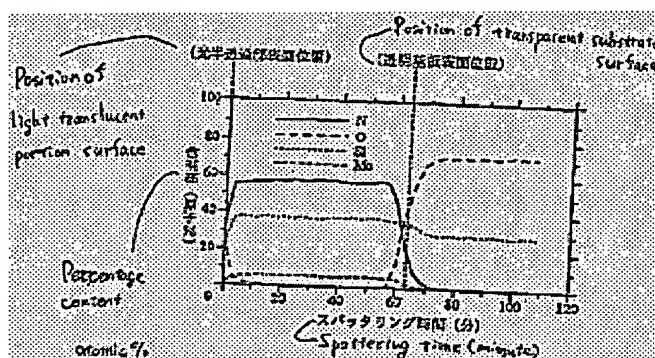
Also published as:

 US6723477 (B2)
 US2002058186 (A1)
 DE10144894 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002162726**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a phase shift mask blank having a semi-transparent film or a portion which has a prescribed phase angle and prescribed transmission, and superior film characteristics such as resistance to chemicals, resistance to light, and low in internal stress.

SOLUTION: The method is to manufacture the phase shift mask blank of halftone type with the semi-transparent film formed on a transparent substrate. The semi-transparent film is made of a thin film mainly composed of nitrogen, metal and silicon, and formed on the transparent substrate. Then, the thermal process for the semi-transparent film is carried out at a temp. of not lower than 150 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

M-1293

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-162726

(P2002-162726A)

(43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 1/08		G 0 3 F 1/08	A 2 H 0 9 5
			G
			L
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 P
審査請求 有 請求項の数12 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-243317(P2001-243317)	(71) 出願人	000113263 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22) 出願日	平成13年8月10日(2001.8.10)	(72) 発明者	野澤 順 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-277215(P2000-277215)	(72) 発明者	三井 勝 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
(32) 優先日	平成12年9月12日(2000.9.12)	(74) 代理人	100103676 弁理士 藤村 康夫
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 位相シフトマスクブランクの製造方法、及び位相シフトマスクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 所定の位相角及び透過率を有し、耐薬品性、耐光性、及び内部応力などの膜特性に優れた光半透過膜又は光半透過部を有する位相シフトマスクブランクの製造方法等を提供する。

【解決手段】 透明基板上に、光半透過膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法であって、前記透明基板上に、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする薄膜からなる光半透過膜を形成した後、該光半透過膜を150℃以上で熱処理を行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、光半透過膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法であって、

前記透明基板上に、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする薄膜を少なくとも1層含む光半透過膜を形成した後、該光半透過膜を150℃以上で熱処理を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項2】 前記光半透過膜の構成要素であるシリコンの含有率を30～60原子%としたことを特徴とする請求項1記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項3】 前記光半透過膜の構成要素である金属及びシリコンの原子%の比率が、金属：シリコン＝1：1.5～19.0であることを特徴とする請求項1又は2記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項4】 透明基板上に、光半透過膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法であって、
前記透明基板上に、酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜を少なくとも1層含む光半透過膜を形成した後、該光半透過膜を380℃以上で熱処理を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項5】 前記酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜が金属を含むことを特徴とする請求項4記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項6】 前記金属が、モリブデン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ニッケル、パラジウムから選ばれる一種又は二種以上の金属であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項7】 透明基板上にパターンを形成するための一層又は多層の薄膜を有するフォトマスクブランクの製造方法であって、
前記透明基板上に圧縮応力を有する薄膜を少なくとも1層含む一層又は多層の薄膜を形成した後、前記一層又は多層の薄膜の成膜前後における平面度変化量が0.5μm以下となるように熱処理を行うことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法によって製造されたことを特徴とするマスクブランク。

【請求項9】 請求項8に記載のマスクブランクにおける薄膜をパターニングすることにより製造されたことを特徴とするマスク。

【請求項10】 透明基板上に、パターニングされた光半透過膜のパターンを有するハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法であって、

前記透明基板上に、光半透過膜のパターンを形成した後、該光半透過膜のパターンを150℃以上で熱処理を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法。

【請求項11】 請求項10に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項12】 請求項9又は請求項11に記載のマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより、転写パターンの解像度を向上できるようにした位相シフトマスク、その素材としての位相シフトマスクブランクに関し、特に、ハーフトーン型の位相シフトマスクブランクの製造方法、及びハーフトーン型の位相シフトマスクの製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、フォトリソグラフィーに要求される二つの重要な特性である高解像度化と焦点深度の確保は相反する関係にあり、露光装置のレンズの高NA化、短波長化だけでは実用解像度を向上できないことが明らかにされた（月刊Semiconductor World 1990.12、応用物理第60巻第11月号（1991）等）。

【0003】このような状況下、次世代のフォトリソグラフィー技術として位相シフトリソグラフィーが注目を集めている。位相シフトリソグラフィーは、光学系には変更を加えず、マスクだけの変更で光リソグラフィーの解像度を向上させる方法であり、フォトマスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより透過光相互の干渉を利用して解像度を飛躍的に向上できるようにしたものである。位相シフトマスクは、光強度情報と位相情報とを併有するマスクであり、レベンソン（Levenson）型、補助パターン型、自己整合型（エッジ強調型）などの各種タイプが知られている。これらの位相シフトマスクは、光強度情報しか有しない従来のフォトマスクに比べ、構成が複雑で製造にも高度の技術を要する。

【0004】この位相シフトマスクの一つとして、いわゆるハーフトーン型位相シフトマスクと称される位相シフトマスクが近年開発されている。このハーフトーン型の位相シフトマスクは、光半透過部が、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフト（通常は反転）させる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備えることになるので、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容

易であるという特徴を有している。

【0005】ハーフトーン型の位相シフトマスクは、図1に示すように、透明基板100上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部（透明基板露出部）200と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部（遮光部兼位相シフト部）300とで構成し（同図（a））、かつ、この光半透過部を透過する光の位相をシフトさせて、光半透過部を透過した光の位相が光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係になるようにすることによって（同図（b））、光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラストすなわち解像度を向上させるものである（同図（c））。

【0006】ところで上述したハーフトーン型の位相シフトマスクにおける光半透過部は、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される最適な値を有している必要がある。

【0007】そして、この要求される最適な値を単層の光半透過部で実現する位相シフトマスクに関し本願出願人は先に出願を行っている（特開平6-332152号公報）。この位相シフトマスクは、光半透過部を、モリブデンなどの金属、シリコン、及び酸素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成したものである。具体的には、この物質は、例えば、酸素、モリブデン及びシリコンを含む物質（ MoSiO 系材料と略す）、あるいは、酸素、窒素、モリブデン及びシリコンを含む物質（ MoSiON 系材料と略す）である。

【0008】これによれば、酸素含有量、又は酸素と窒素の含有量を選定することにより透過率を制御することができ、また、薄膜の厚さで位相シフト量を制御できる。また、光半透過部をこのような物質で構成することにより、一種類の材料からなる単層の膜で光半透過部を構成することができ、異なる材料からなる多層膜で構成する場合と比較して、成膜工程が簡略化できるとともに、単一のエッチング媒質を用いることができるので、製造工程を単純化できる。さらに、耐酸性、耐光性、導電性等の特性を向上させた光半透過部を有する位相シフトマスクについて、本願出願人は先に出願を行っている（特許第2966369号公報）。この位相シフトマスクは、光半透過部を、モリブデンなどの金属、シリコン、及び窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で構成したものである。具体的には、この物質は、例えば窒素、モリブデン及びシリコンを含む物質（ MoSiN 系材料と略す）である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の MoSiN 系ハーフトーン型位相シフトマスク

及びその製造方法には、次に示すような問題がある。すなわち、上述したように、位相シフトマスクの光半透過部の膜材料の設計において、位相角及び透過率の調節は、構成要素の含有量を選択することによって行い、その際に透過率は酸素及び／又は窒素の含有量を設定することによって調整を行う。しかしながら、 MoSiN 系材料を用いた場合は、窒素のみで透過率を調整しなくてはならないために、所望の透過率を得るための透過率の微調整が難しい場合があった。そこで、さらに酸素を加える方法も考えられるが、酸素を加えると透過率の変化率が大きく、微調整が難しいばかりか、耐薬品性、露光光に対する耐光性の面で窒素のみの場合に比べて劣ってしまうという懸念もある。また、マスクの洗浄液に対する耐薬品性（耐酸性、耐アルカリ性）についても、露光波長の短波長化に伴い要求が厳しくなり、従来よりも高い耐薬品性が要求されている。さらに、最近では、パターンの微細加工がさらに進んでいるため、光半透過膜の内部応力が問題視され始めている。しかしながら、所定の透過率と位相角を得るために組成を調整した場合、必ずしも絶対値の低い内部応力の膜が得られないという問題点があった。

【0010】本発明は上述した問題点にかんがみてなされたものであり、所定の位相角及び透過率を有し、耐薬品性、耐光性、及び内部応力などの膜特性に優れた光半透過膜又は光半透過部を有する位相シフトマスクブランクの製造方法又は位相シフトマスクの製造方法の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は以下の構成を有する。

【0012】（構成1）透明基板上に、光半透過膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法であって、前記透明基板上に、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする薄膜を少なくとも1層含む光半透過膜を形成した後、該光半透過膜を150℃以上で熱処理を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0013】（構成2）前記光半透過膜の構成要素であるシリコンの含有率を30～60原子%としたことを特徴とする構成1記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0014】（構成3）前記光半透過膜の構成要素である金属及びシリコンの原子%の比率が、金属：シリコン＝1：1.5～19.0であることを特徴とする構成1又は2記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0015】（構成4）透明基板上に、光半透過膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法であって、前記透明基板上に、酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜を少なくとも1層含む光半

透過膜を形成した後、該光半透過膜を380℃以上で熱処理を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0016】（構成5） 前記酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜が金属を含むことを特徴とする構成4記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0017】（構成6） 前記金属が、モリブデン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ニッケル、パラジウムから選ばれる一種又は二種以上の金属であることを特徴とする構成1～5のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0018】（構成7） 透明基板上にパターンを形成するための一層又は多層の薄膜を有するフォトマスクブランクの製造方法であって、前記透明基板上に圧縮応力を有する薄膜を少なくとも1層含む一層又は多層の薄膜を形成した後、前記一層又は多層の薄膜の成膜前後における平面度変化量が0.5μm以下となるように熱処理を行うことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【0019】（構成8） 構成1～7のいずれかに記載の製造方法によって製造されたことを特徴とするマスクブランク。

【0020】（構成9） 構成8に記載のマスクブランクにおける薄膜をパターニングすることにより製造されたことを特徴とするマスク。

【0021】（構成10） 透明基板上に、パターニングされた光半透過膜のパターンを有するハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法であって、前記透明基板上に、光半透過膜のパターンを形成した後、該光半透過膜のパターンを150℃以上で熱処理を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法。

【0022】（構成11） 構成10に記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【0023】（構成12） 構成9又は構成11に記載のマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

【0024】

【作用】本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法は、前記透明基板上に、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする薄膜からなる光半透過膜を形成した後、この光半透過膜の熱処理を行うことで、光半透過膜の耐薬品性の向上、露光光に対する耐光性の向上、透過率の微調整、及び内部応力の低減を図ることができる。

【0025】以下、本発明を詳細に説明する。

【0026】本発明（発明1）では、ハーフトーン型位相シフトマスクブランク又はマスクにおける光半透過膜又は光半透過部を、金属、シリコン、窒素を主たる構成

要素とする薄膜を少なくとも1層含む薄膜で構成してある。このように酸素を含まない薄膜で光半透過部を構成することで、酸素を含む場合に比べ、耐酸性が向上し、放電が安定化するが、これだけでは十分とは言えない。そこで、上記の光半透過膜又は光半透過部を形成した後、150℃以上で熱処理を行う。熱処理温度が150℃よりも低いと、耐薬品性の向上、及び内部応力を低減する上で効果的ではない。熱処理温度は、好ましくは200℃以上、さらに好ましくは250℃以上であり、300℃以上、350℃以上、380℃以上がより好ましい。即ち、温度を高くすれば高くするほど、耐薬品性は向上し、内部応力は低減されるが、透過率の変化量も増加する。従って、目的の透過率変化に応じて熱処理温度を設定することが好ましい。また、耐薬品性の向上及び内部応力の低減効果を優先させる場合は、あらかじめ熱処理による透過率の変化量を見込んだ膜設計を行い、熱処理により所望の透過率及び所望の耐薬品性と内部応力を得るようにしてもよい。例えば、内部応力の改善を目的とする場合、380℃以上であれば熱処理温前に比べ平面度変化量で0.3μm以上改善することができ、550℃以上であれば熱処理温前に比べ0.6μm以上改善することができる。なお、あまり温度を高くすると、温度の上昇及び下降の時間が長くなるため、生産性が悪化するという問題がある。そのため、熱処理温度は700℃以下であることが好ましい。熱処理時間は、光半透過膜全体に熱が到達する時間であればよく、例えば1分以上で充分である。熱処理する雰囲気は、酸素等の反応性雰囲気を含まないことが好ましい。反応性雰囲気を含まないと、熱処理により膜厚方向の組成が変化してしまうからである。従って、好ましい雰囲気としては、窒素、アルゴン等の不活性ガスである。なお、この熱処理は、透明基板上に光半透過膜を形成した後（ブランクの状態で）行ってもよく、また光透過膜をパターニングした後（マスクの状態）で行ってもよい。但し、微細パターンを高温で熱処理すると、パターン形状が悪化してしまう恐れがある。なお、ブランクの状態で行うことにより、その後のレジストのベーク工程（200℃以下、例えば約180℃）における膜質変動を抑制する効果もある。そのような効果を得ようとする場合は、レジストのベーク温度よりも高い温度（例えば200℃以上）で熱処理することが好ましい。なお、光半透過膜としては、単層構造のものや、例えば低透過率層と高透過率層とを2層又はそれ以上積層し位相角及び透過率が所望の値となるように設計された多層構造のものが含まれる。多層構造の場合、多層構造中の少なくとも1層が、酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜又は圧縮応力を有する薄膜である場合、本発明の内部応力低減効果は得られる。

【0027】また、本発明（発明2）では、酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜を少なくとも1層含

む光半透過膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランク、又はパターンを形成するための薄膜を有するフォトマスクブランクにおいて、特に内部応力の改善を図ったものである。即ち、酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜、特に酸素及び／又は窒素、金属及びシリコンとから実質的になる薄膜、又は、酸素及び／又は窒素、及びシリコンとから実質的になる薄膜、即ち、 SiN 、 SiON 、 SiO がマトリックスとして存在する膜は、圧縮応力を有し、成膜条件によってはそれが顕著に現れてしまう。そのため、成膜の後工程において、応力改善効果が実用的レベルとなる 380°C 以上に熱処理することによって内部応力の改善を図ったものである。なお、光半透過膜としては、単層構造のものや、例えば低透過率層と高透過率層とを2層又はそれ以上積層し位相角及び透過率が所望の値となるように設計された多層構造のものが含まれる。多層構造の場合、多層構造中の少なくとも1層が、酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜又は圧縮応力を有する薄膜である場合、本発明の内部応力低減効果は得られる。また、パターンを形成するための薄膜とは、フォトマスクにおける例えば、遮光膜（クロム又はクロムに酸素、窒素、炭素等を含むクロム化合物、その他のクロム化合物等）及びハーフトーン型位相シフトマスク（金属とケイ素に酸素及び／又は窒素を含む材料、酸化クロム、フッ化クロム等）における光半透過膜等を含む。このようなフォトマスクにおいて、成膜工程後の熱処理により平面度変化量で $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下とすることによって、微細パターン加工に相応しいフォトマスクを得ることができる。即ち、半導体の微細化に伴い、リソグラフィーに用いる光源の短波長化、露光装置のレンズの高NA化が進んでいるが、露光装置のレンズの高NA化と焦点深度の確保は相反する関係にあるため、焦点深度を確保するためにフォトマスクの高い平面度が要求されており、本発明によるフォトマスクはこのような要求を満足させることができる。ここで、平面度変化量とは、薄膜が形成されていない透明基板に対する薄膜形成後における透明基板の平面度変化量であり、基板の端部（例えば 3mm の範囲）を除外した範囲内の基板の平均面からの最高点と最低点における高さの差で定義する。この場合、材料あるいは成膜方法の選定により薄膜が圧縮応力を有することによって、熱処理により内部応力低減の効果が得られる。酸素及び／又は窒素、及びシリコンを含む薄膜を少なくとも1層含む光半透過膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクについては、この光半透過膜を 380°C 以上で熱処理を行うことにより、熱処理前に比べ平坦度変化量で $0.3\mu\text{m}$ 以上改善することができる。

【0028】本発明において、光半透過膜又は光半透過部を構成する金属としては、モリブデン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングス

テン、ニッケル、パラジウムなどが挙げられる。通常よく用いられる金属はモリブデンであるが、モリブデンは上記金属の中で特に、透過率の制御性と金属とケイ素を含有するスパッタリングターゲットを用いた場合ターゲット密度が大きく、膜中のパーティクルを少なくすることができるという点において優れている。チタン、バナジウム、ニオブはアルカリ溶液に対する耐久性に優れているが、ターゲット密度においてモリブデンに若干劣っている。タンタルはアルカリ溶液に対する耐久性及びターゲット密度において優れているが、透過率の制御性においてモリブデンに若干劣っている。タングstenはモリブデンとよく似た性質を持っているが、スパッタリング時の放電特性においてモリブデンより若干劣っている。ニッケルとパラジウムは、光学特性、及びアルカリ溶液に対する耐久性の面では優れているが、ドライエッチングがやや困難である。ジルコニウムは、アルカリ溶液に対する耐久性に優れているが、ターゲット密度においてモリブデンに劣っており、かつドライエッチングがやや困難である。これらのことを考慮すると現在のところモリブデンが最も好ましい。

【0029】光半透過膜又は光半透過部を構成する物質の結合状態は複雑であり一概に言えない。これは、例えば、モリブデン及びシリコンの窒化物では、 SiN 、 MoSiN 、 MoN などが複雑に関係しており、単純な化学式で表記するのは適当でないからである。また、成分の比率についても深さ方向に成分比率が異なる等のため複雑であり一概に言えない。

【0030】光半透過膜又は光半透過部には、光半透過部としての機能を損なわない範囲で、混合物として、炭素、水素、フッ素、ヘリウムなどを微量又は適量含んでもよい。本発明では、例えば、モリブデンシリサイドの窒化物、タンタルシリサイドの窒化物、タングstenシリサイドの窒化物、チタンシリサイドの窒化物、あるいは、これらの物質の一種以上と窒化ケイ素及び／又は金属窒化物との混合物などと称される物質も、光半透過膜又は光半透過部を構成する物質として含む。また、本発明では、例えば、窒化モリブデンシリサイド（ MoSiN ）、窒化タンタルシリサイド（ TaSiN ）、窒化タングstenシリサイド（ WSiN ）、窒化チタンシリサイド（ TiSiN ）等の従来一般的に表記されている物質も、光半透過部を構成する物質として含む。

【0031】光半透過部は、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフトさせる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備える。

【0032】これらの機能の値は、マスク使用時の露光光源及びその波長に応じて異なるため、使用する露光光源及びその波長に対応して、その値を設計、選択する必要がある。露光光源及びその波長としては、例えば、水銀ランプのi線（波長 $\lambda=365\text{nm}$ ）、水銀ランプのg線（波長 $\lambda=436\text{nm}$ ）、KrFエキシマレーザー

(波長 $\lambda=248\text{nm}$)、ArFエキシマレーザー(波長 $\lambda=193\text{nm}$)、F₂エキシマレーザー(波長 $\lambda=157\text{nm}$)などが挙げられる。

【0033】光半透過部の位相シフト量は、光半透過部を構成する膜の膜組成(窒素含有率(原子%)、シリコン含有率(原子%)、金属含有率(原子%))に応じて定まる屈折率(減衰係数を含む)、及び膜厚を調整することで制御する。

【0034】位相シフト量を ϕ 、露光光の波長を λ 、光半透過部の屈折率を n とすると、光半透過部の膜厚 d は次の式(1)で決定できる。

$$d = (\phi / 360) \times [\lambda / (n - 1)] \quad (1)$$

式(1)における位相シフト量 ϕ は、 180° であることが解像度向上の観点から最も望ましいが、実用的には $160^\circ \sim 200^\circ$ 程度であってもよい。

【0035】光半透過部の露光光に対する光透過率(遮光性能)は、半導体素子等のパターン形成の際に用いるレジストの感度にもよるが、一般的には $2 \sim 20\%$ 程度が好ましい。この範囲内においては、光透過率は、透過率が高い方が位相効果が高いので、高い方が好ましい。ただし、ライン&スペースの場合は透過率が低い方が好ましく、また、ホール系のパターンの場合は透過率が高い方が好ましい。

【0036】光半透過部の光透過率は、光半透過部を構成する膜中の窒素含有率(原子%)、シリコン含有率(原子%)、金属含有率(原子%)を主として調整することで制御できる。

【0037】この際、単層の膜で光透過率及び位相シフト量 ϕ の双方について最適な値を同時に満足させることが光半透過部に要求される絶対的条件であるが、これだけでは十分とは言えず、製造プロセス等を考慮に入れて光半透過部を構成する薄膜の組成を決定する必要がある。

【0038】具体的には、例えば、マスク製造工程における洗浄及びマスク使用時の洗浄等の前処理又は洗浄液として使用される硫酸等の酸に強く、酸洗浄により設定した透過率及び位相差にずれが生じないような膜組成とすることが必要である。

【0039】また、成膜時の安定性やマスク加工時のチャージアップ防止のために、導電性に優れた膜組成とすることが必要である。詳しくは、位相シフトマスクブランクの成膜時においては、ターゲット表面上(特に非エロージョン領域)に化合物(酸化物)が堆積し放電が不安定となることから、透過率及び膜厚の制御性が悪化し、ブランクに欠陥等が生じ易い。また、マスクブランクの導電性が悪いと、マスク加工時のチャージアップにより、描画不能又は描画精度が低下したり、マスクに欠陥等が生じ易い。

【0040】さらに、屈折率が比較的高く、位相を反転させるための膜厚を薄くできるような膜組成とすることが必要

がある。これは、膜厚を薄くすることで、生産性が向上することはもちろん、マスクパターンの段差が小さくなることから機械的な摩擦等による洗浄(スクラブ洗浄等)時のパターン破壊を減少できるからである。

【0041】また、石英基板等とのエッチング選択性が良くなるような膜組成とする必要がある。これは、石英基板等とのエッチング量を最小限にとどめ、位相シフト量 ϕ の変動を回避するためである。

【0042】本発明では、上記の各観点から、光半透過部を構成する薄膜中の各構成要素の含有率(原子%)や比率を特定する。この際、光半透過部の表面から一定深さの領域(表面層)における膜組成が、洗浄性や導電性などに影響を与えるため重要である。

【0043】本発明では、光半透過膜又は光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜中のシリコンの含有率を $30 \sim 60$ 原子%とする。シリコンの含有率は、主として透過率に影響を与える。シリコンの含有率が 30 原子%未満であると高透過率が得られにくくなり、 60 原子%を越えると石英基板等とのエッチング選択性が低下する。この観点から、シリコンの含有率は、 $40 \sim 50$ 原子%とすることがより好ましい。

【0044】本発明では、光半透過膜又は光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜中の金属及びシリコンの原子%の比率が、金属：シリコン $=1:1.5 \sim 19.0$ とすることが好ましい。金属及びシリコンの比率は、主として耐酸性、耐光性に影響を与える。金属及びシリコンの比率が 1.5 未満であると耐酸性が悪くなり、 19.0 を越えると抵抗が高くなる。この観点から、金属及びシリコンの比率は、金属：シリコン $=1:2.0 \sim 12.0$ とすることがより好ましい。

【0045】本発明では、光半透過膜又は光半透過部を構成する窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする物質からなる薄膜中の窒素の含有率を $30 \sim 60$ 原子%とすることが好ましい。窒素の含有率は、シリコンと同様に主として透過率及びエッチング特性に影響を与える。窒素の含有率が 30 原子%未満であると高透過率が得られにくくなり、 60 原子%を越えるとエッチングレートが極端に速くなるためCDコントロールが難しくなる。

【0046】なお、成膜時の放電安定性を確保しつつ上記組成の薄膜を得るためには、 $70 \sim 95\text{mol}\%$ のシリコンと、金属とを含んだターゲットを、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングすることにより、窒素、金属及びシリコンとを含む位相シフト層を形成して、位相シフトマスクブランクを製造することが好ましい。これは、ターゲット中のシリコン含有量が $95\text{mol}\%$ より多いと、DCスパッタリングにおいては、ターゲット表面上(エロージョン部)に電圧をかけにくくなる(電気が通

りにくくなる)ため、放電が不安定となり、また70mol%より少ないと、高光透過率の光半透過部を構成する膜が得られないからである。なお、成膜時の放電安定性は膜質にも影響し、放電安定性に優れると良好な膜質の光半透過部が得られる。ArFエキシマレーザー用の場合、スパッタリングターゲット中のシリコン含有量は、88~95mol%が好ましい。例えば、Si:Mo=88:12~95:5が好ましく、Si:Mo=92:8付近がより好ましい。光半透過膜に金属及びシリコンと窒素及び酸素が含まれる場合は、窒素と酸素の合計量を50~70原子%とすることが好ましい。50原子%未満であると高透過率が得られにくく、70原子%を超えるのは化学量論的に困難であると考えられる。

【0047】本発明には、図2に示すように、透明基板100上に、上記特定組成を有する光半透過膜300aを形成した位相シフトマスクブランクが含まれる。

【0048】また、本発明には、上記のような発明1における窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする酸素を含まない薄膜からなる単層構造の光半透過膜や、発明2における酸素及び/又は窒素、及びシリコンを含む単層構造の光半透過膜以外にも、例えば低透過率層と

$$(式1) \quad T \times (1-R) \times \exp(-4\pi k_1 d / \lambda) > 0.03$$

式1における各変数の内容は以下の通りである。

T: 露光波長における透明基板の透過率、

R: 露光波長における光半透過部の反射率、

k_1 : 透明性を有する材料の露光波長における消衰係数(extinction coefficient)、

d: 露光波長における位相角を180°にした場合の膜厚、

$$d = \lambda / 2 / (n-1)、$$

λ : 露光波長、

n: 露光波長における光半透過部の屈折率。

【0051】また、低透過率層として用いられる遮光性を有する材料の光学特性として、下記式2のような条件を満たす必要がある。

$$(式2) \quad k_2 > k_1$$

式2における各変数の内容は以下の通りである。

k_1 : 透明性を有する材料の露光波長における消衰係数、

k_2 : 遮光性を有する材料の露光波長における消衰係数。

【0052】上述した位相シフトマスク及びその製造方法において、透明基板は、使用する露光波長に対して透明な基板であれば特に制限されない。透明基板としては、例えば、石英基板、蛍石、その他各種ガラス基板(例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等)などが挙げられる。

【0053】また、パターン形成処理(パターンニング、マスク加工処理)は、一連の周知のリソグラフィ

高透過率層とを2層又はそれ以上積層した多層構造の光半透過膜が含まれる。その場合、高透過率層としては、窒素、金属及びシリコンを主たる構成要素とする酸素を含まない材料からなるのものや、酸素及び/又は窒素、金属及びシリコンを主たる構成成分とする材料からなるのものや、酸素及び/又は窒素、及びシリコンを主たる構成成分とする材料からなるものが挙げられる。また、低透過率層としては、クロム、モリブデン、タンタル、チタン、タングステン等の一種又は二種以上の合金からなる金属膜、又はこれらの金属の酸化物、窒化物、酸窒化物、シリサイド等が挙げられる。

【0049】2層構造の光半透過膜についてより詳しく説明すると、光半透過部を2層以上の膜で構成する場合は、露光波長において透明性(透過性)を有する材料

(高透過率層)と、露光波長において遮光性を有する材料(低透過率層)を組み合わせ、透過率を制御する。

【0050】ここで、高透過率層として用いられる透明性を有する材料の光学特性として、下記式1のような条件を満たす必要がある。式1は光半透過部が露光波長において少なくとも3%以上の透過率を有することを表している。

(フォト、電子線)工程(レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト剥離、洗浄など)によって行うことができ、特に制限されない。

【0054】

【実施例】以下、実施例にもとづき本発明をさらに詳細に説明する。

【0055】実施例1~6

ブランクの製造

モリブデン(Mo)とシリコン(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=8:92mol%)を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合ガス雰囲気(Ar:N₂=10%:90%、圧力:0.2Pa)で、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSiN)の薄膜(膜厚約670Å)を形成して、ArFエキシマレーザー(波長193nm)用位相シフトマスクブランクを得た(実施例1、2、3)。また、モリブデン(Mo)とシリコン(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=20:80mol%)を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合ガス雰囲気(Ar:N₂=10%:90%、圧力:0.2Pa)で、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン(MoSiN)の薄膜(膜厚約935Å)を形成して、KrFエキシマレーザー(波長248nm)用位相シフトマスクブランクを得た(実施例4、5、6)。

【0056】図3に上記実施例1で得られた光半透過膜のESCA分析結果を示す。図3より光半透過膜の膜組

成（全体の平均値）は、Moが5.7原子%、Siが37.3原子%、Nが57.0原子%であった。ESCA分析結果では、光半透過膜の石英基板側と、表面側でOが検出されている。光半透過膜の表面側は成膜後に酸化されたものであり、基板側はSiO₂のOが界面で検出されたものである。このように酸化された場合、この酸化された部分における窒素の含有率が相対的に減少する。本発明で特徴付けている各組成の値は膜方向における表面側と基板側を除く膜の主要部分で考えているものである。参考のため、図4に酸化窒化されたポリブデン及びシリコン（MoSiON）からなる光半透過膜のESCA分析結果を示す。

【0057】表1に上記で得られた光半透過膜の膜組成（全体の平均値）、膜厚、屈折率を示す。表1に、対象とする露光波長、ターゲット組成比を併せて示す。なお、膜厚は対象とする露光波長における位相角が約180°になるように調整した。また、光半透過膜の膜厚測定のため、成膜前の基板にあらかじめマスキングを行い、成膜後にマスキングを除去する方法にて段差を作製し、触針式段差膜厚計（ランクテラーホブソン（株）社製：クリスステップ）を用いて表1における光半透過膜の膜厚を測定した。表1において、屈折率は測定された位相角と膜厚より下記式（2）を用いて求めた。

$$n = [(\phi \times \lambda) / 360 \times d] + 1 \quad (2)$$

式（2）において、nは光半透過部の平均屈折率、φは光半透過部の位相角、λは対象とする露光波長、dは光半透過部の膜厚である。実施例1、2、3では、対象とする露光波長が193nmであるため、位相角は位相差測定機（レーザーテック（株）社製：MPM-193）を用いて測定した。実施例4、5、6では、対象とする露光波長が248nmであるため、位相角は位相差測定機（レーザーテック（株）社製：MPM-248）を用いて測定した。

【0058】熱処理

上記のようにして光半透過膜を形成した透明基板について、表1に示すように熱処理温度を変化させ熱処理を行った。この際、図5に示すような縦型炉を用いて熱処理を行った。この縦型炉は石英チューブ1を有しており、石英チューブ1の内部には石英ポート2、及び石英ポートb2には被処理物である光半透過膜を形成した透明基板3が配置されている。石英チューブ1は外周に配置されたヒーター4により加熱されている。光半透過膜を形成した透明基板3は石英チューブ1からの輻射熱により

加熱される。ヒーター4の出力は石英チューブ1内に配置された熱電対5の温度により制御されている。石英チューブ1にはガス導入口6を介して、窒素などの不活性ガスが導入されており、導入されたガスは排気口7を介して、石英チューブ外へ排気される。窒素などの不活性ガスを導入することにより、光半透過膜の表面が酸化されることを防止している。特に400℃以上の熱処理を行うときに、石英チューブ内のガス置換を行わない場合（大気中の熱処理）には、光半透過膜表面が酸化され、位相角が熱処理前に比べて低下する。また、石英チューブ内にガスを循環させることにより、石英チューブ1の熱が効率よく光半透過膜を形成した透明基板3に伝導し、チューブ内の温度を均一にする効果が得られる。

【0059】表2に熱処理前後における、透過率、耐薬品性、内部応力をそれぞれ示す。なお、光半透過膜の透過率は大気を100%の基準とし、分光光度計（（株）日立製作所社製：U-4000）を用いて測定した。また、光半透過膜の耐酸性は、熱濃硫酸（H₂SO₄：96%、温度：100℃）中に120分間浸漬した前後の位相角変化で評価した。負の値は位相角が減少したことを表している。光半透過膜の耐アルカリ性は、アンモニア過水（29%NH₃：30%H₂O₂：H₂O＝1：2：10（体積比）、温度：25℃）中に120分間浸漬した前後の位相角変化で評価した。負の値は位相角が減少したことを表している。光半透過膜の内部応力の大きさは、光半透過膜形成前後における透明基板の平面度変化で評価した。透明基板としては、1辺の長さが152mmの正方形であり、厚みが6.35mmである合成石英を用いた。基板の平面度は、基板の端3mmを除外した146mm角の範囲について測定し、基板の平均面からの最高点と最低点における高さの差で定義した。透明基板の平面度は干渉計（TROPEL社製：FlatMaster200）を用いて測定した。なお、本発明における光半透過膜は圧縮応力を有している場合が多いため、光半透過膜形成面が凸側に変形する。このような場合において膜の内部応力を精度よく測定するためには、光半透過膜形成面が凸形状である透明基板を用いて、光半透過膜形成前後の平面度を測定することが好ましい。平面度変化が正の値であることは、膜の内部応力が圧縮であることを表している。

【0060】

【表1】

	露光波長 (nm)	ターゲット組成 (mol%)		膜組成 (at%)			膜厚 (Å)	屈折率	熱処理温度 (℃)
		Mo	Si	Mo	Si	N			
実施例1	193	8	92	6	37	57	672	2.44	200
実施例2	193	8	92	6	37	57	674	2.43	400
実施例3	193	8	92	6	37	57	678	2.40	600
実施例4	248	20	80	13	40	47	932	2.33	200
実施例5	248	20	80	13	40	47	935	2.33	400
実施例6	248	20	80	13	40	47	941	2.30	600

【表2】

	熱処理前				熱処理後			
	透過率 (%)	耐酸性 (°)	耐アルカリ性 (°)	平面度変化量 (μm)	透過率 (%)	耐酸性 (°)	耐アルカリ性 (°)	平面度変化量 (μm)
実施例1	5.6	-0.7	-3.8	+0.9	5.8	-0.7	-3.7	+0.7
実施例2	5.5	-0.7	-3.8	+0.9	6.3	-0.5	-3.2	+0.5
実施例3	5.6	-0.7	-3.8	+0.9	7.0	-0.3	-2.5	+0.2
実施例4	5.5	-2.0	-15.3	+0.7	5.8	-1.8	-15.0	+0.8
実施例5	5.5	-2.0	-15.3	+0.7	6.3	-1.3	-11.0	+0.4
実施例6	5.5	-2.0	-15.3	+0.7	7.3	-0.5	-6.3	+0.1

【0061】表1及び表2から明らかなように、熱処理をしない従来の場合（熱処理前）に比べ、本発明のように熱処理をした場合（熱処理後）は、耐酸性及び耐アルカリ性が向上し、内部応力が低減しており、この傾向は熱処理温度が高くなるに従い大きくなることがわかる。

【0062】マスク加工

上記位相シフトマスクブランクの窒化されたモリブデン及びシリコン（MoSiN）からなる薄膜上に、レジスト膜を形成し、パターン露光、現像によりレジストパターンを形成した。次いで、エッチング（SF₆+Heガスによるドライエッチング）により、窒化されたモリブデン及びシリコンからなる薄膜の露出部分を除去し、窒化されたモリブデン及びシリコンからなる薄膜のパターン（ホール、ドット等）を得た。レジスト剥離後、100℃の98%硫酸（H₂SO₄）に15分間浸漬して硫酸洗浄し、純水等でリンスして、ArFエキシマレーザー用の位相シフトマスク、及びKrFエキシマレーザー用の位相シフトマスクを得た。その結果、良好なパターン断面形状が得られ、パターンの側壁も滑らかであった。

【0063】実施例7～8、比較例1

ブランクの製造

モリブデン（Mo）とシリコン（Si）との混合ターゲット（Mo：Si=8：92mol%）を用い、アルゴン（Ar）と窒素（N₂）と酸素（O₂）との混合ガス雰囲気（Ar：N₂：O₂=20%：50%：30%、圧力：0.1Pa）で、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、透明基板上に酸窒化されたモリブデン及びシリコン（MoSiON）の薄膜（膜厚約880Å）を形成して、膜組成Mo：Si：O：N=5：30：39：26のArFエキシマレーザー（波長193nm）用位相シフトマスクブランクを得た。

熱処理

上記のようにして光半透過膜を形成した透明基板について、表3に示すように熱処理温度を変化させて、実施例1～6と同様の方法で熱処理を行った。表3に、透過率、熱処理前後における平面度変化量を示す。

【0064】

【表3】

	熱処理温度 (℃)	透過率 (%)	熱処理前の平面度変化量(μm)	熱処理後の平面度変化量(μm)
比較例1	200	14.6	+0.8	+0.6
実施例7	400	16.5	+0.8	+0.4
実施例8	600	20.1	+0.8	+0.1

【0065】上記実施例1～8では、光半透過膜を単層の膜で構成しているが、光半透過膜を酸素及び／又は窒素、及びシリコンを主たる構成成分とする薄膜を少なくとも1層含む、2層以上の膜で構成した場合においても、本発明を用いることにより、耐薬品性、露光光に対する耐光性、及び内部応力などの膜特性に優れた光半透過膜を有する位相シフトマスクブランクが得られる。

【0066】実施例9～10、比較例2

ブランクの製造

モリブデン（Mo）とシリコン（Si）との混合ターゲット（Mo：Si=8：92mol%）を用い、アルゴン（Ar）ガス雰囲気（圧力：0.1Pa）で、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、透明基板上にモリブデン及びシリコン（MoSi）の薄膜（膜

厚約80ナノメートル)を第1層として形成した。続いて、シリコン(Si)のターゲットを用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)と酸素(O₂)との混合ガス雰囲気(Ar:N₂:O₂=10%:60%:30%、圧力:0.1Pa)で、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、酸化されたシリコン(SiON)の薄膜(膜厚約860ナノメートル)を第2層として形成した。実施例9~10における第2層の膜組成はSi:O:N=32:53:15原子%であり、第1層のMoSi薄膜との組合せで、F₂エキシマレーザー(波長1

57nm)用の位相シフトマスクブランクとして、最適な光学特性を有するように第1層の膜組成を調整した。

熱処理

上記のようにして光半透過膜を形成した透明基板について、表4に示すように熱処理温度を変化させて、実施例1~8と同様の方法で熱処理を行った。表4に、透過率、熱処理前後における平面度変化量を示す。

【0067】

【表4】

	熱処理温度 (℃)	透過率 (%)	熱処理前の平面 度変化量(μm)	熱処理後の平面 度変化量(μm)
比較例2	200	9.3	+0.9	+0.7
実施例9	400	10.1	+0.9	+0.3
実施例10	600	12.7	+0.9	-0.1

【0068】以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は必ずしも上記実施例に限定されるものではない。例えば、DCスパッタリングの代わりに、RFスパッタリングによって、光半透過膜を形成してもよい。なお、RFスパッタリングにおいては、ターゲット近傍のプラズマ空間がDCスパッタリングと比較して大きいので、ターゲット近傍部分の内壁から光半透過部を構成する膜中に混入するパーティクルが多くなり、DCスパッタリングを行った場合に比べて欠陥が多くなる等の理由により、DCスパッタリングを行うことが好ましい。また、反応性スパッタの代わりに、金属、シリコン及び窒素を含むターゲットを用いたスパッタリングによって、光半透過膜を形成してもよい。なお、反応性スパッタの方が、高密度のターゲットを使用でき、比較的放電が安定であるためパーティクルが少ない。また、実施例において、Arガスの代わりに、ヘリウム、ネオン、キセノン等の他の不活性ガスを用いてもよい。さらに、実施例において、Moの代わりに、Ta、W、Ti、Cr等の金属を用いてもよい。

【0069】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、所定の位相角及び透過率を有し、耐薬品性、耐光性、及び内部応力などの膜特性に優れた光半透過膜又は光半透過部を有する位相シフトマスクブランクの製造方法又は位相シフトマスクの製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハーフトーン型位相シフトマスクの転写原理を説明するための図である。

【図2】ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを示す部分断面図である。

【図3】実施例1における光半透過膜(MoSiN)のESCA分析結果を示す図である。

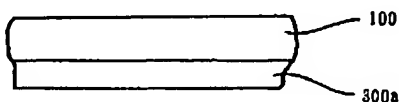
【図4】光半透過膜(MoSiON)のESCA分析結果を示す図である。

【図5】縦型炉を示す図である。

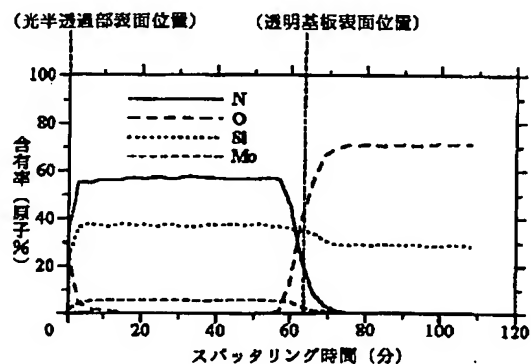
【符号の説明】

- 100 透明基板
- 200 光透過部
- 300 光半透過部
- 300a 光半透過膜

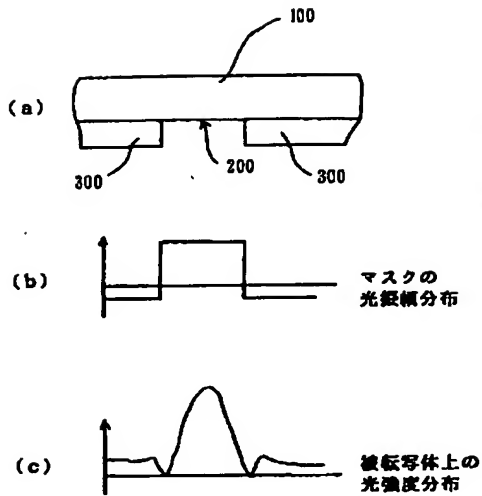
【図2】



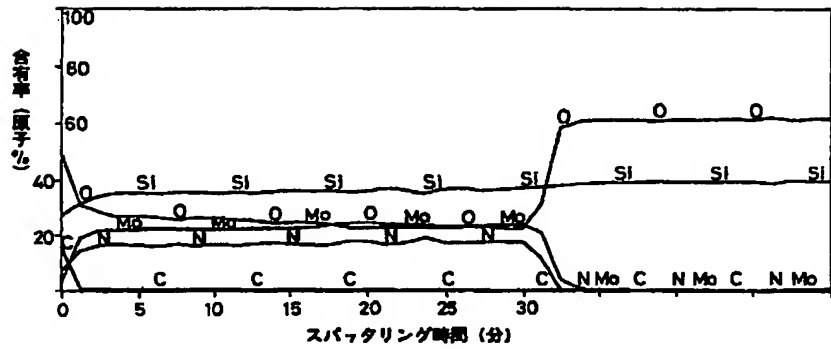
【図3】



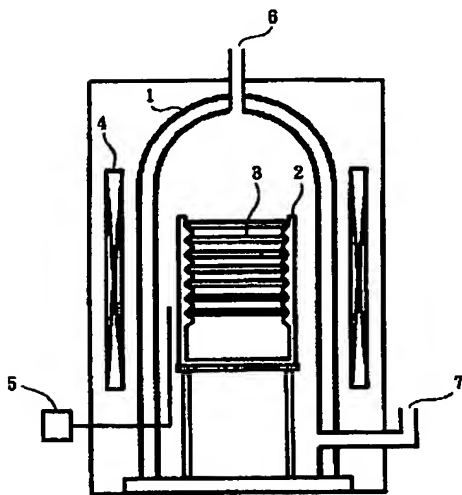
【図1】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ミツ井 英明
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
ヤ株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BB03 BB31 BB37 BB38 BC05
BC24